

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135115

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/36

H 0 1 M 4/36

4/02

4/02

D

4/04

4/04

A

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-293898

(22) 出願日 平成9年(1997)10月27日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 赤木 隆一

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社  
社研究所内

(72) 発明者 西村 徹

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会  
社研究所内

(72) 発明者 岡本 昌幸

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会  
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 青山 稔 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用負極材料とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高電圧、高容量および良好な充放電サイクル特性をもつ新規な非水電解質二次電池用負極材料とその製造方法。

【解決手段】 負極活物質としてリチウムイオンを挿入・放出する周期律表ⅡⅡB、ⅣB、VB族から選ばれた1種又は2種以上の単体又はその化合物からなる半導体薄膜、正極活物質として遷移金属を構成元素として含む金属酸化物、電解質として有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を用いる。上記の正極、負極及び電解質を同時に組み合わせて用いることにより、高容量、高電圧および良好な充放電サイクル特性をもつ非水系二次電池が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極とを有する非水系二次電池において、リチウムイオンを挿入・放出する1種又は2種以上の周期律表ⅡⅡB、ⅣB、VB族から選ばれた元素の単体又はその化合物からなる半導体薄膜を負極活物質として用いることを特徴とする非水系二次電池用負極材料。

【請求項2】 上記半導体薄膜が周期律表ⅡⅡB族元素としてB、Al、Ga、In及びTlからなる群、ⅣB族元素としてC、Si、Ge、Sn及びPbからなる群、VB族元素としてN、P、As、Sb及びBiからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素の単体又はその化合物からなることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池用負極材料。

【請求項3】 周期律表ⅡⅡB、ⅣB、VB族から選ばれた1種又は2種以上の元素の単体又はその化合物からなる半導体薄膜を、集電体基板上に蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法から選ばれたいずれか1つの方法で作製することを特徴とする非水系二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項4】 集電体基板上に蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法から選ばれたいずれか1つの方法で作製された上記半導体薄膜を、真空中で熱処理することを特徴とする請求項3記載の非水系二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項5】 周期律表ⅡⅡB、ⅣB、VB族から選ばれた1種又は2種以上の元素の単体又はその化合物からなる半導体薄膜を負極活物質とし、遷移金属を構成元素として含む金属酸化物を正極活物質とし、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を電解質として用いることを特徴とする非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系二次電池に関するものであり、さらに詳しくは非水系用二次電池用負極材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】3V級の電圧をもつ非水系二次電池においては、負極活物質として、金属リチウム、正極活物質としてCo、Mn、Niに代表される遷移金属の酸化物を用いる方法が代表的である。しかし、負極に金属リチウムを用いると、充放電中に金属リチウムが樹枝状の形態（デンドライト）で成長するため内部でショートしたり、またデンドライトの活性が高く発火の危険性があるなどの問題がある。そのため、金属リチウムに代わる活物質としてリチウムイオンを挿入・放出することのできる焼成炭素質材料が負極として実用化されている。しかしながら、炭素質材料は体積当たりの容量が低いという欠

点を持っている。

【0003】そこで、高い体積当たりの容量が期待できる負極活物質として、リチウムイオンを挿入・放出できる1)  $TiS_2$ 、 $LiTiS_2$ （米国特許第3983476）などの遷移金属カルコゲン化合物、2) ルチル構造の遷移金属酸化物、例えば、 $WO_2$ （米国特許第4198476）、3)  $LixFe(Fe_2)_4O_4$ などのスピネル化合物（特開昭58-220362号）、4) 電気化学的に合成された $Fe_2O_3$ のリチウム化合物（米国特許第4464447）、 $Fe_2O_3$ のリチウム化合物（特開平3-112070号）、 $Nb_2O_5$ （特開昭62-59412号、特開平2-82447号）、酸化鉄、 $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、酸化コバルト、 $CoO$ 、 $Co_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ （特開平3-291862号）などの遷移金属酸化物が知られている。一方、5) リチウムと合金を形成することが知られているSn、Cd（Proceedings of the Electrochemical Society, 87-1, 1987）Al（Solid State Ionics, 20, 1986）、Si、Pb、Bi、Sb（Proceedings of the Electrochemical Society, 87-1, 1987）及びこれらのリチウムとの合金（例えば特開平7-29602号）を用いることが提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、通常上記負極活物質は粉末として得られるため、電極を作製する際には、導電助剤を加え結着剤を溶かした有機溶剤に粉末状の負極活物質を加えペースト状とし、集電体上に塗布した後、加熱乾燥し溶媒を除去する方法が採られている。しかし、塗布法によっては、粉末粒子の凝集体の生成を抑制できず、負極活物質の粉末粒子を1次粒子にまで分散させるのは困難である。そのため電極の電気抵抗が大きくなり、結果として低い作動電圧しか得られず、また集電が不十分なため大電流が流れる高速充放電時には負極活物質の利用率が低く十分な充放電容量を引き出せていないのが現状である。そこで本発明の目的は、1) 大量のリチウムイオンの可逆的な挿入・放出が可能でかつ負極の電気抵抗を低減できる負極活物質と2) その製造方法を提供し、さらに3) 高電圧、高容量で充放電特性の優れた非水系二次電池を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記の第1の目的を達成するため、本発明の負極活物質は、リチウムイオンを挿入・放出する1種又は2種以上の周期律表ⅡⅡB、ⅣB、VB族から選ばれた元素の単体又はその化合物からなる半導体薄膜であることを特徴とする。第2の目的は、集電体として用いる銅又はステンレス基板上に蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CV

D法等の真空薄膜作製法から選ばれたいずれか1つの方法を用いて上記半導体薄膜を作製することにより達成される。さらに上記真空薄膜作製法により作製された半導体薄膜を、真空下、熱処理することを特徴とする。第3の目的は、本発明の半導体薄膜を負極活物質とし、遷移金属を構成元素として含む金属酸化物を正極活物質とし、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を電解質として非水系二次電池を構成することにより達成される。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる元素とは、周期律表IIIB族のB、Al、Ga、In、Tl、IVB族のC、Si、Ge、Sn、Pb、およびVB族のN、P、As、Sb、Biである。単体としては、Si、C、Ge、Snが好ましい。化合物としては、リチウムイオンの挿入・放出が可能である半導体が望ましく、III族とV族からなるInBi、Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub>、BiIn<sub>2</sub>、InSb、InAs、InP、InN、GaSb、GaAs、GaP、GaN、Tl<sub>5</sub>Sb、Sb<sub>5</sub>Tl<sub>7</sub>、Bi<sub>2</sub>Tl、AlSb等の化合物半導体が挙げられる。

【0007】集電体として用いる導電性の金属又は合金は、通常非水系二次電池の負極用に用いられているいずれのものも使用できるが、銅又はステンレスが望ましい。

【0008】本発明の負極活物質の製造方法としては、下記の方法が上げられるが、これに限定されるものではなく、蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法等の既知の真空成膜法を用いることができる。本発明の望ましい製造方法は、IIIB、IVB、VB族の元素のうちの目的の単体又はその化合物からなる円板状ターゲットを用い、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$  Torrのアルゴン雰囲気、高周波(RF)スパッタリングにより、銅箔又はステンレス箔からなる基板上に成膜する方法である。さらに、必要に応じて真空下で熱処理を行う。

【0009】本発明の正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub>、 $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiS<sub>2</sub>等が挙げられる。

【0010】本発明に使用される非水電解質は、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせで調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。有機溶媒としては、例えばプロピレンカー

ボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、メチルフォルメイト、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1-3ジオキソフラン、4-メチル-1,3-ジオキソフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1,4-ジオキサン、アニソール、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒はその1種を単独で使うことができるし、2種以上を併用することもできる。電解質としては、例えばLiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiCl、LiBr、LiI、LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>等が挙げられ、これらの1種を単独で使うこともできるし、2種以上を併用することもできる。

【0011】本発明に使用される高分子固体電解質は、上記の電解質から選ばれる電解質を以下に述べる高分子に固溶させたものを用いることができる。例えば、ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイドのようなポリエーテル鎖を有する高分子、ポリエチレンサクシネート、ポリ-ε-プロラクタムのようなポリエステル鎖を有する高分子、ポリエチレンイミンのようなポリアミン鎖を有する高分子、ポリアルキレンスルフィドのようなポリスルフィド鎖を有する高分子が挙げられる。また、本発明に使用される高分子固体電解質として、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキサイド等の高分子に上記非水電解液を保持させ上記高分子を可塑化させたものを用いることもできる。

【0012】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0013】実施例1. フルウチ化学製の純度99.9%のケイ素をターゲットとし、厚さ0.1mmで純度99.9%の銅基板上に、RFスパッタリング装置を用いてケイ素の薄膜を成膜した。スパッタリング中、ベルジャー内を $1.7 \times 10^{-3}$  Torrのアルゴン雰囲気とし、成膜時間は45分とした。さらに、 $9.0 \times 10^{-6}$  Torrの真空下、650℃で1時間保持しアニール処理を行った。このようにして、膜厚2μmの結晶性ケイ素の薄膜を得、これを負極として用いた。正極は次の様にして作製した。炭酸リチウムLi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と炭酸コバルトCoCO<sub>3</sub>を等モル比で秤量し、イソプロピルアルコー

ルを用いてボールミルで湿式混合した後、溶媒を蒸発させ800℃、1時間で仮焼した。仮焼粉を振動ミルで再粉砕した後、成型圧1.3ton/cm<sup>2</sup>で直径16mm、厚さ0.5mmのペレットに加圧成型した後、800℃で10時間焼成したものを正極とした。電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解したものをを用いた。以上述べた負極、正極および電解質を用いてコイン電池を作製し、室温で一昼夜放置しエージングした後、1.5mAの定電流で4.2Vから2.5Vの電位範囲で充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0014】比較例1。(株)高純度化学研究所製のケイ素粉末に導電助剤としてグラファイト、結着剤にテフロンを用い銅基板上に塗布したものを負極とした以外は実施例1と同様にしてコイン電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0015】

【表1】

	放電容量 (mAh/g)
実施例1	1500
比較例1	200

【0016】

【発明の効果】以上述べた様に、本発明は非水系二次電池の負極活物質としてリチウムイオンを挿入・放出する周期律表IIIB、IVB、VB族から選ばれた1種又は2種以上の元素の単体又はその化合物からなる半導体薄膜を、正極活物質として遷移金属を構成元素として含む金属酸化物を、有機溶媒リチウム化合物を溶解させた、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を電解質として用いると、粒子状の負極活物質を用いる場合に比べ高容量、高電圧で高電流密度での充放電特性に優れた非水系二次電池が得られる。

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the negative-electrode ingredient for rechargeable batteries for non-drainage systems in more detail about a nonaqueous rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] In a nonaqueous rechargeable battery with a 3V class electrical potential difference, the approach using the oxide of the transition metals which are represented by the metal lithium as a negative-electrode active material, and are represented by Co, Mn, and nickel as positive active material is typical. However, when a metal lithium is used for a negative electrode, in order that a metal lithium may grow with the gestalt (dendrite) of arborescence into charge and discharge, it short-circuits inside, and there are problems, like the activity of a dendrite is high and there is danger of ignition. Therefore, the baking carbonaceous ingredient which can insert and emit a lithium ion as an active material which replaces a metal lithium is put in practical use as a negative electrode. However, the carbon material has the fault that the capacity per volume is low.

[0003] 1 [ then, ] which can insert and emit a lithium ion as a negative-electrode active material which can expect the capacity per high volume -- transition-metals chalcogen compounds, such as TiS<sub>2</sub> and LiTiS<sub>2</sub> (United States patent 3983476th), -- 2) The transition-metals oxide 2 (United States patent 4198476th) of rutile structure, for example, WO, 3) Spinel compounds, such as Li<sub>x</sub>Fe(Fe<sub>2</sub>) O<sub>4</sub> (JP,58-220362,A), 4) The lithium compound of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compounded electrochemically (United States patent 4464447th), the lithium compound (JP,3-112070,A) of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JP,62-59412,A --) Transition-metals oxides, such as JP,2-82447,A, ferrous oxide, FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, cobalt oxide, CoO and Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JP,3-291862,A), are known. Using an alloy (for example, JP,7-29602,A) with Sn by which forming five lithiums and an alloy is known on the other hand, Cd (1 Proceedings of the Electrochemical Society, 87- 1987) aluminum (20 Solid State Ionics, 1986), Si, Pb(s), Bi(s) and Sb(s) (1 Proceedings of the Electrochemical Society, 87- 1987), and these lithiums is proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, after adding a powder-like negative-electrode active material to the organic solvent which added the electric conduction assistant and melted the binder, considering as the shape of a paste and applying on a charge collector in case an electrode is produced since the above-mentioned negative-electrode active material is usually obtained as powder, the method of carrying out stoving and removing a solvent is taken. However, it is difficult to be unable to control generation of the floc of a powder particle depending on the applying method, but to make even a primary particle distribute the powder particle of a negative-electrode active material. Therefore, the present condition is being unable to pull out charge-and-discharge capacity with it for it. [ the utilization factor of a negative-electrode active material low at the time of the high-speed charge and discharge to which the electric resistance of an electrode becomes large, only operating potential low as a result is obtained, and a high current flows since current collection is inadequate, and ] [ sufficient ] then, the purpose of this invention -- 1 -- the negative-electrode active material which reversible

insertion and emission of a lot of lithium ions are possible, and can reduce the electric resistance of a negative electrode, and 2 -- it is offering the manufacture approach and offering the nonaqueous rechargeable battery which excelled [ high capacity / further 3 high voltage and ] in the charge-and-discharge property.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the 1st above-mentioned purpose, the negative-electrode active material of this invention is characterized by being the semi-conductor thin film which consists of a simple substance of the element chosen from one sort or two sorts or more of the periodic tables IIIB and IVB and VB groups who insert and emit a lithium ion, or its compound. The 2nd purpose is attained by producing the above-mentioned semi-conductor thin film using the gap or one approach of choose from the vacuum thin film producing methods, such as vacuum deposition, the sputtering method, the ion plating method, and a CVD method, on the copper used as a charge collector, or a stainless steel substrate. It is characterized by heat-treating under a vacuum the semi-conductor thin film furthermore produced by the above-mentioned vacuum thin film producing method. The 3rd purpose is attained by using the semi-conductor thin film of this invention as a negative-electrode active material, using as positive active material the metallic oxide which contains transition metals as a configuration element, and constituting a nonaqueous rechargeable battery by using as an electrolyte the nonaqueous electrolyte of lithium ion conductivity which dissolved the lithium compound in the organic solvent, or made the organic solvent made to dissolve dissolution or a lithium compound for a lithium compound in a giant molecule hold.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The elements used for this invention are C, Si, germanium, Sn and Pb of a periodic table IIIB group's B, aluminum, Ga, In and Tl, and an IVB group, and VB group's N, P, As, Sb and Bi. As a simple substance, Si, C, germanium, and Sn are desirable. InBi which the semi-conductor in which insertion and emission of a lithium ion are possible is desirable, and becomes from an III group and V group as a compound, and Bi<sub>3</sub> -- compound semiconductors, such as In<sub>5</sub>, BiIn<sub>2</sub>, InSb, InAs, InP and InN, GaSb, GaAs, GaP and GaN, Tl<sub>5</sub>Sb, and Sb<sub>5</sub>Tl<sub>7</sub>, Bi<sub>2</sub>Tl, and AlSb, are mentioned.

[0007] Although anything that is usually used for the negative electrodes of a nonaqueous rechargeable battery can be used for the conductive metal or conductive alloy used as a charge collector, copper or its stainless steel is desirable.

[0008] As the manufacture approach of the negative-electrode active material of this invention, although the following approach is raised, it is not limited to this and the known vacuum forming-membranes methods, such as vacuum deposition, the ion plating method, and a CVD method, can be used. The desirable manufacture approach of this invention is the argon atmosphere of  $1 \times 10^{-2}$  -  $1 \times 10^{-3}$  Torr using the disc-like target which consists of a simple substance of the purpose of the elements of IIIB, IVB, and VB group, or its compound, and is the approach of forming membranes by RF (RF) sputtering on the substrate which consists of copper foil or a stainless steel foil. Furthermore, it heat-treats under a vacuum if needed.

[0009] Any well-known ingredient can be conventionally used for the positive-electrode ingredient used as positive active material of this invention, for example, Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>-yO<sub>4</sub>, alpha-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and TiS<sub>2</sub> grade are mentioned.

[0010] The solid polymer electrolyte which made the nonaqueous electrolyte which dissolved the lithium compound in the organic solvent, or the organic solvent made to dissolve dissolution or a lithium compound for a lithium compound in a giant molecule hold can be used for the nonaqueous electrolyte used for this invention. Although nonaqueous electrolyte is prepared combining an organic solvent and an electrolyte suitably, its all are usable if these organic solvents and an electrolyte are used for this kind of cell. As an organic solvent, for example Propylene carbonate, ethylene carbonate, PINIREN carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, Methylethyl carbonate, methylethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane methyl FORUMEITO, a butyrolactone, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, a 1-3 dioxo furan, the 4-methyl -1, 3-dioxo furan, Diethylether, a sulfolane, a

methyl sulfolane, an acetonitrile, They are propionitrile, butyronitrile, valeronitrile, a benzonitrile, 1,2-dichloroethane, 4-methyl-2-pentanone, 1, 4-dioxane, an anisole, a jig lime, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, etc. These solvents can use one of them independently, and can also use two or more sorts together. As an electrolyte,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , and  $\text{LiAlCl}_4$  grade can be mentioned, for example, these one sort can also be used independently, and two or more sorts can also be used together.

[0011] The thing which made the macromolecule which describes below the electrolyte chosen from the above-mentioned electrolyte dissolve can be used for the solid polymer electrolyte used for this invention. For example, the giant molecule which has a polyester chain like the giant molecule which has a polyether chain like polyethylene oxide or polypropylene oxide, polyethylene succinate, and the Pori-caprolactam, the giant molecule which has a polyamine chain like polyethyleneimine, and the giant molecule which has a polysulfide chain like a polyalkylene sulfide are mentioned. Moreover, the thing which made the above-mentioned nonaqueous electrolyte hold to giant molecules, such as a polyvinylidene fluoride and vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer, polyethylene oxide, a polyacrylonitrile, and polypropylene oxide, and made them plasticize the above-mentioned giant molecule as a giant-molecule solid electrolyte used for this invention can also be used.

[0012]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail using an example, this invention is not limited to this example.

[0013] The silicon of 99.99% of purity made from example 1. fruity chemistry was used as the target, by 0.1mm in thickness, on the copper substrate of 99.9% of purity, RF sputtering system was used and the thin film of silicon was formed. Under sputtering and the inside of a bell jar were made into the argon atmosphere of  $1.7 \times 10^{-3}$  Torr, and membrane formation time amount was made into 45 minutes.

Furthermore, under the vacuum of  $9.0 \times 10^{-6}$  Torr, it held at 650 degrees C for 1 hour, and annealing treatment was performed. Thus, the thin film of the crystalline silicon of 2 micrometers of thickness was obtained, and this was used as a negative electrode. The positive electrode was produced as follows. The solvent was evaporated and temporary quenching was carried out in 800 degrees C and 1 hour after carrying out weighing capacity of a lithium carbonate  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and the cobalt carbonate  $\text{CoCO}_3$  by the equimolar ratio and carrying out wet blending with the ball mill using isopropyl alcohol. After carrying out choke crushing of the temporary-quenching powder by the vibration mill and carrying out pressurization molding by molding pressure 1.3 ton/cm<sup>2</sup> at a pellet with a diameter [ of 16mm ], and a thickness of 0.5mm, what was calcinated at 800 degrees C for 10 hours was used as the positive electrode. The electrolytic solution used what dissolved one mol /of 6 phosphorus-fluoride acid lithiums  $\text{LiPF}_6$  in the mixed solvent of the volume ratio 1:1 of ethylene carbonate and dimethyl carbonatel. The coin cell was produced using the negative electrode, positive electrode, and electrolyte which were described above, and after leaving it one whole day and night and aging at a room temperature, the charge and discharge test was performed in [ potential ] 4.2V to 2.5V by 1.5mA constant current. A result is shown in Table 1.

[0014] Except having used as the negative electrode what used graphite for the silicon powder by example of comparison 1. Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., used Teflon for the binder as an electric conduction assistant, and was applied on the copper substrate, the coin cell was produced like the example 1 and the charge and discharge test was performed. A result is shown in Table 1.

[0015]

[Table 1]

	放電容量 (mA h / g)
実施例 1	1 5 0 0
比較例 1	2 0 0

[0016]

[Effect of the Invention] The periodic table IIIB which was described above and where this invention inserts and emits a lithium ion as a negative-electrode active material of a nonaqueous rechargeable

battery like The semi-conductor thin film which consists of a simple substance of one sort or two sorts or more of elements chosen from IVB and VB group, or its compound Dissolved the organic solvent lithium compound for the metallic oxide which contains transition metals as a configuration element as positive active material. Or if the nonaqueous electrolyte of lithium ion conductivity which made the organic solvent made to dissolve dissolution or a lithium compound for a lithium compound in a giant molecule hold is used as an electrolyte The nonaqueous rechargeable battery which was excellent in the charge-and-discharge property in high current density with high capacity and the high voltage compared with the case where a particle-like negative-electrode active material is used is obtained.

---

[Translation done.]